

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

K. OKUSAKO  
Filed 8/29/01  
Q 65929  
10f1

JC997 U.S. PTO  
09/940479



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 9月14日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-279500

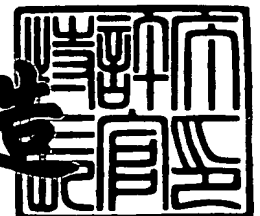
出 願 人  
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2001年 5月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3042577

【書類名】 特許願

【整理番号】 P151926

【提出日】 平成12年 9月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01G 23/053

【発明者】

    【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社  
                                内

    【氏名】 奥迫 顕仙

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094477

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 神野 直美

    【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中山 亨

    【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化チタンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チタン化合物の酸性溶液と含窒素塩基性有機化合物とを反応させ、得られる生成物を焼成することを特徴とする酸化チタンの製造方法。

【請求項 2】 含窒素塩基性有機化合物が非環式アミン、脂環式アミンおよび芳香族アミンから選ばれるアミンである請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 アミンが、炭素数 1 ～ 1 0 の 1 級モノアミン、炭素数 1 ～ 1 0 の 1 級ジアミン、全炭素数 2 ～ 1 0 のジアルキルアミン、全炭素数 3 ～ 1 0 のトリアルキルアミンから選ばれる非環式アミンである請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】 焼成が酸素濃度 1 0 容量 % 以下の雰囲気下で行われる請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化チタンの製造方法に関するものである。詳細には、可視光線の照射によって高い触媒活性を示す酸化チタンの製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

酸化チタンが示す光触媒作用によって、大気中の悪臭物質や水中の有機溶剤、界面活性剤を分解除去することが検討されている。最近では、汎用性、利便性から光源に可視光線を使った分解除去方法が注目され、可視光線を照射したときに高い触媒活性を示す酸化チタンの開発が期待されている。

【 0 0 0 3 】

このような酸化チタンの製造方法として、例えば、酸化チタンにバナジウムやクロムをイオン注入法で導入する方法が知られている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

イオン注入法では、真空容器を備えた装置が必要であった。また、製造装置の

大型化が難しく、量産化が難しいため、製造コストが高くなることがあった。

【0005】

本発明の目的は、可視光線を照射することによって高い触媒活性を示す酸化チタンを、真空容器を備えた特定の装置を用いることなく簡易に製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、光触媒用途に好適な酸化チタンの製造方法について、検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち本発明は、チタン化合物の酸性溶液と含窒素塩基性有機化合物とを反応させ、得られる生成物を焼成することを特徴とする酸化チタンの製造方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明ではまず、チタン化合物の酸性溶液と含窒素塩基性有機化合物とを反応させる。チタン化合物の酸性溶液としては、例えば、オキシ硫酸チタン、硫酸チタン、塩化チタンのようなチタン塩の水溶液が挙げられる。このチタン化合物の酸性溶液は、通常、水にチタン塩を溶解する方法、鉱酸、例えば硫酸や塩酸に酸化チタンもしくは水酸化チタンを溶解する方法で調製することができる。酸性溶液中のチタン化合物の濃度はTiとして通常、1～40重量%である。

【0009】

このようなチタン化合物の酸性溶液と混合される含窒素塩基性有機化合物は、窒素を含み、かつ塩基性を示す炭素化合物であればよく、例えば、非環式アミン、脂環式アミンおよび芳香族アミンのようなアミン類が挙げられる。これらは1種で用いてもよいし2種以上混合して用いてもよい。

【0010】

非環式アミンは、分子内にアミノ基を1個または複数個有し、そのアミノ基が

環を構成しない炭素原子に結合した化合物であり、例えば  $C_m H_{2m+1} NH_2$  ( $m$  は 1~10) に相当する 1 級モノアミン、 $H_2NC_n H_{2n} NH_2$  ( $n$  は 1~10) に相当する 1 級ジアミン、全炭素数 2~10 のジアルキルアミン、全炭素数 3~10 のトリアルキルアミン等がある。非環式アミンの具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、 $n$ -プロピルアミン、 $n$ -ブチルアミン、イソプロピルアミン、 $sec$ -ブチルアミン、エチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。

## 【0011】

脂環式アミンは、非芳香族の環を構成する炭素原子に直接結合したアミノ基を有する化合物、または少なくとも 1 個の窒素原子を環構成原子とする非芳香族複素環化合物である。これらの化合物は酸素やイオウ等のヘテロ原子が脂環を構成したものであってもよい。また、これらの化合物は脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくはアシル基等を含むもの、またはこれらの炭化水素基を介して、アミノ基のような置換基が結合しているものでもよい。脂環式アミンの具体例としては、シクロヘキシルアミン、シクロヘキサンジアミン、ピロリジン、ピペリジン、ピペコリン、ピペラジン、 $N$ -メチルピペラジン、 $N$ -エチルピペラジン、 $N$ -プロピルピペラジン等が挙げられる。

## 【0012】

芳香族アミンとしては、芳香環を構成する炭素原子に直接結合したアミノ基を有する化合物、または少なくとも 1 個の窒素原子を環構成原子とする芳香族複素環化合物である。これらの化合物は酸素やイオウ等のヘテロ原子が芳香環を構成したものであってもよい。また、これらの化合物は脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくはアシル基等を含むもの、またはこれらの炭化水素基を介して、アミノ基のような置換基が結合しているものでもよい。芳香族アミンの具体例としては、アニリン、フェニレンジアミン、ピリジン、ピリミジン、4-アミノピリジン、メラミン等が挙げられる。

## 【0013】

チタン化合物の酸性溶液と含窒素塩基性有機化合物との反応は、例えば、チタ

ン化合物の酸性溶液に含窒素塩基性有機化合物を添加する方法、含窒素塩基性有機化合物にチタン化合物の酸性溶液を添加する方法等で行うことができる。この反応は低い温度で行われることが好ましく、例えば60℃以下、さらには40℃以下、とりわけ10℃以下で行われることが好ましい。チタン化合物の酸性溶液と含窒素塩基性有機化合物の混合比は、チタン化合物の酸性溶液の酸当量に対し、含窒素塩基性有機化合物の塩基当量として0.5倍以上、さらには0.8倍以上、また10倍以下、さらには3倍以下であることが好ましい。ここで、酸当量はチタン化合物の酸性溶液に含まれる酸基のモル数とその価数の積を表わし、塩基当量は、含窒素塩基性有機化合物に含まれる塩基性窒素原子のモル数を表わす。例えば、モノアミンであれば、1級、2級、3級にかかわらず、1モルで1当量となり、ジアミンであれば、1モルで2当量となる。

## 【0014】

チタン化合物の酸性溶液と含窒素塩基性有機化合物とを反応させて得られる生成物は、焼成される。焼成は酸素濃度10容量%以下の雰囲気下で行われることが好ましく、例えば、酸素と窒素とを混合して所定の酸素濃度とした混合気体中で行われること、または空気を窒素のような不活性気体で希釈して所定の酸素濃度とした混合気体中で行われることが好ましい。焼成が酸素濃度10容量%を超える雰囲気下で行われると、得られる酸化チタンの光触媒活性が低下する場合がある。一方、焼成時の雰囲気中の酸素濃度があまり低くなると、得られる酸化チタンの光触媒活性が低下することがあるので、雰囲気中の酸素濃度は1容量%以上が適当である。焼成は、通常、300℃以上、さらには350℃以上で行われることが好ましく、また600℃以下で行われることが適当である。

## 【0015】

本発明の酸化チタンの製造方法では、通常、粒子状酸化チタンが得られる。この酸化チタンはそのまま光触媒体として用いることができる。粒子状酸化チタンは、適当な結合剤を添加、混合された後、成形され成形体として用いることもできる。また、粒子状酸化チタンを建築材料、自動車材料のような各種材料に塗布または被覆して用いることもできる。塗布または被覆して用いるときには作業性を高める目的で、粒子状酸化チタンを水、アルコール類およびケトン類のような

溶媒に分散させるか、または酸で解膠させてコーティング液とすることが好ましい。

#### 【0016】

酸化チタンを光触媒体として使用するときの具体例としては、可視光線を透過するガラス製容器に酸化チタンと被処理液または被処理気体とを入れ、光源を用いて酸化チタンに波長が430nm以上である可視光線を照射する方法等が挙げられる。照射時間は、光源の光線の強度、および被処理液または被処理気体の中の被処理物質の種類や量により適宜選択すればよい。用いる光源は、波長が430nm以上である可視光線を照射できるものであれば制限されるものではなく、太陽光線、蛍光灯、ハロゲンランプ、ブラックライト、キセノンランプ、水銀灯またはナトリウムランプ等が適用できる。

#### 【0017】

##### 【実施例】

本実施例では、アセトアルデヒドに対する粒子状酸化チタンの光分解作用について述べるが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

##### 実施例1

オキシ硫酸チタン水和物 ( $\text{TiOSO}_4$ として65.9重量%、添川理化学製) 90gを水370gに溶解させた。このオキシ硫酸チタンの酸性溶液に1, 2-プロパンジアミン (試薬特級、和光純薬工業製) 55gを、氷冷下、200rpmで攪拌しながら、5ml/minで添加して反応させスラリーを得た。ここで用いたオキシ硫酸チタンは0.37モルであるから、0.74酸当量に相当し、また、1, 2-プロパンジアミンは0.74モルであるから、1.48塩基当量に相当する。上で得られたスラリーを濾過し、得られた固形物を乾燥して、粉末を得た。この粉末を400℃の窒素気流中で1時間焼成し、次いで酸素5容量%と窒素95容量%とからなる500℃の混合気体気流中で1.5時間焼成して、粒子状酸化チタンを得た。

#### 【0018】

直径8cm、高さ10cm、容量約0.5Lの密閉式ガラス製容器内に、直径5cmのガラス製シャーレを設置し、そのシャーレ上に、上で得られた粒子状酸



化チタン 0.3 g を置いた。容器内を酸素 20 容量%と窒素 80 容量%とからなる混合気体で満たし、アセトアルデヒドを  $13.4 \mu\text{mol}$  封入し、容器の外から可視光線を照射した。可視光線の照射には、500 W キセノンランプ（商品名：オプティカルモジュレックス SX-UI 500 XQ、ランプ UXL-500 SX、ウシオ電機製）に、波長約 430 nm 以下の紫外線をカットするフィルター（商品名：Y-45、旭テクノガラス製）と波長約 830 nm 以上の赤外線をカットするフィルター（商品名：スーパーコールドフィルター、ウシオ電機製）とを装着したものを光源として用いた。可視光線の照射によりアセトアルデヒドが分解すると、二酸化炭素が発生するので二酸化炭素の濃度を光音響マルチガスモニタ（1312 型、INNOVA 製）で経時的に測定し、濃度変化より算出した二酸化炭素の生成速度により、酸化チタンのアセトアルデヒドに対する光分解作用を評価した。この例における二酸化炭素の生成速度は酸化チタン 1 g あたり  $16.29 \mu\text{mol/h}$  であった。

## 【0019】

## 実施例 2

オキシ硫酸チタン水和物 ( $\text{TiOSO}_4$  として 65.9 重量%、添川理化学製) 90 g を水 360 g に溶解させた。このオキシ硫酸チタンの酸性溶液に、ピリジン（試薬特級、和光純薬工業製）117 g を、氷冷下、200 rpm で攪拌しながら、 $5 \text{ ml/min}$  で添加して反応させスラリーを得た。ここで用いたオキシ硫酸チタンは 0.37 モルであるから 0.74 酸当量に相当し、またピリジンは 1.48 モル、すなわち 1.48 塩基当量である。上で得られたスラリーを濾過し、得られた固形物を乾燥して、粉末を得た。この粉末を酸素 5 容量%と窒素 95 容量%とからなる  $500^\circ\text{C}$  の混合気体気流中で 1.5 時間焼成して、粒子状酸化チタンを得た。この粒子状酸化チタンについて実施例 1 と同様にしてアセトアルデヒドに対する光分解作用を評価した。この例における二酸化炭素の生成速度は酸化チタン 1 g あたり  $7.50 \mu\text{mol/h}$  であった。

## 【0020】

## 比較例 1

市販の酸化チタン（商品名：ST-01、石原産業製）について実施例 1 と同

様にしてアセトアルデヒドに対する光分解作用を評価した。この例における二酸化炭素の生成速度は酸化チタン 1 g あたり  $1.07 \mu\text{mol/h}$  であった。

【 0 0 2 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、可視光線を照射することによって高い触媒活性を示す酸化チタンを簡易に製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視光線を照射することによって高い触媒活性を示す酸化チタンを、真空容器を備えた特定の装置を用いることなく簡易に製造する方法を提供する。

【解決手段】 チタン化合物の酸性溶液と含窒素塩基性有機化合物（例えば、炭素数1～10の1級モノアミン、炭素数1～10の1級ジアミン、全炭素数2～10のジアルキルアミン、全炭素数3～10のトリアルキルアミン）とを反応させ、得られる生成物を焼成することを特徴とする酸化チタンの製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社